

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-197188

(P2003-197188A)

(43) 公開日 平成15年7月11日 (2003.7.11)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 M 4/38		H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 5 0
B 2 2 D 21/00		B 2 2 D 21/00	A
25/04		25/04	Z
27/04		27/04	E
C 2 2 C 13/00		C 2 2 C 13/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-300298 (P2002-300298)

(22) 出願日 平成14年10月15日 (2002.10.15)

(31) 優先権主張番号 特願2001-320264 (P2001-320264)

(32) 優先日 平成13年10月18日 (2001.10.18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000176660

株式会社三徳

兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目14番34号

(72) 発明者 大月 孝之

兵庫県神戸市東灘区深江北町4-14-34

株式会社三徳内

(74) 代理人 100081514

弁理士 酒井 一 (外1名)

Fターム (参考) 5H050 AA07 AA08 AA19 BA17 CB11

GA02 GA10 HA02 HA14 HA20

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 体積あたりの放電容量及びサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極活物質及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、式(1)の合金組成を有し、且つ実質的にSnの単相を含まない合金組織からなり、該負極活物質の製造方法は、式(1)の組成となる原料を混合溶融し溶湯とする工程と、得られた溶湯を100℃/秒以上の冷却速度で凝固点以下の温度まで冷却固化する工程と、得られた冷却固化物を250～700℃の温度範囲に保持する工程とを含む。

$$R_x M_a y S n_z M b_w \quad \dots (1)$$
(R: Y、希土類元素、Ma: Mn、Co等、Mb: Al、Si、 $0.20 \leq$  $x \leq 1.00$ 、 $0 \leq y \leq 0.80$ 、 $2.50 \leq z \leq 4.50$ 、 $0 \leq w \leq 1.0$  $0$ 、 $x + y = 1$ 、 $2.50 \leq z + w \leq 4.50$ )

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で表される合金組成を有し、且つ実質的にSnの単相を含まない合金組織からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質。

$R_xM_a yS n_zM_b w$  (1)

(式中、Rはイットリウムを含む希土類元素の1種又は2種以上、Maはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Mn、Co、Cr、C、Mo、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Zn及びTaからなる群より選択される1種又は2種以上、MbはAl及び/又はSiを示し、 $x$ は $0.20 \leq x \leq 1.00$ 、 $y$ は $0 \leq y \leq 0.80$ 、 $z$ は $2.50 \leq z \leq 4.50$ 、 $w$ は $0 \leq w \leq 1.00$ であり、かつ $x + y = 1$ 、 $2.50 \leq z + w \leq 4.50$ である。)

【請求項2】 式(1)で示される組成となる原料を混合溶解し溶湯とする工程(a)と、工程(a)で得た溶湯を100℃/秒以上の冷却速度で凝固点以下の温度まで冷却固化する工程(b)と、工程(b)で得た冷却固化物を250～700℃の温度範囲に保持する工程(c)とを含む請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法。

【請求項3】 前記工程(b)の冷却固化を、金型鑄造法、アトマイズ法、ロール急冷法又は回転電極法により行うことを特徴とする請求項2記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質及びその製造方法に関し、更に詳しくは、体積あたりの放電容量が大きく、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極活物質及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池は、理論エネルギー密度が他の二次電池と比較して格段に高いため、携帯用電子・電気機器に用いられる高性能電池のみならず、最近では電気自動車用の新型電池として強い関心が寄せられている。この電池の負極材料には、リチウム金属そのものをを用いるのが理想であるが、現状では安全性の確保が困難なため、これに代えてリチウム合金やリチウムイオンをインターカレートさせた炭素材料等が使用されている。これまでのリチウム合金としては、LiAlをはじめとして種々検討されている。しかし、これらは充放電時に合金中のリチウム濃度の変化に伴って生じる相変化及び体積変化により、電極の形状が崩れ集電効率が低下するという致命的な問題がある。一方、炭素材料を用いた負極は既に実用化されているが、放電容量の面で限界が見え始め、また炭素材料の密度が $2g/cm^3$ 程度と小さく嵩張るため、これ以上の電池のコンパクト化が困難となっている。このような背景において、最近、金属間化合物の母体の構造が維持されたままで、その格子間にリチウムが可逆的に出入りする(固溶する)と考えられるタイプの金属間化合物が提案されている。これら金属間化合物には、 $VSi_2$ 、 $FeSi_2$ 等が挙げられ、放電容量

2

は黒鉛系炭素材料の理論容量 $372mAh/g$ を超えるほど向上している(特開平10-312804号公報)。しかし、これら金属間化合物負極は、構成元素に密度の小さい元素であるSi( $2.328g/cm^3$ )を使用しているため、質量あたりの容量は炭素材料を上回ったものの、体積あたりの容量において電池のコンパクト化に寄与できるほどの容量の増大は達成できていない。また、これら金属間化合物はサイクル特性に問題がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、体積あたりの放電容量及びサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極活物質及びその製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するべく種々の金属元素の組み合わせによるリチウムイオン二次電池用負極を、電極組成、電極容量、サイクル特性の観点から詳細に検討した結果、希土類金属とSnとを特定量含む特定組織構造を有する合金が、前記課題を解決できることを知見し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明によれば、式(1)で表される合金組成を有し、且つ実質的にSnの単相を含まない合金組織からなることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質が提供される。

$R_xM_a yS n_zM_b w$  (1)

(式中、Rはイットリウムを含む希土類元素の1種又は2種以上、Maはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Mn、Co、Cr、C、Mo、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Zn及びTaからなる群より選択される1種又は2種以上、MbはAl及び/又はSiを示し、 $x$ は $0.20 \leq x \leq 1.00$ 、 $y$ は $0 \leq y \leq 0.80$ 、 $z$ は $2.50 \leq z \leq 4.50$ 、 $w$ は $0 \leq w \leq 1.00$ であり、かつ $x + y = 1$ 、 $2.50 \leq z + w \leq 4.50$ である。)また本発明によれば、式(1)で示される組成となる原料を混合溶解し溶湯とする工程(a)と、工程(a)で得た溶湯を100℃/秒以上の冷却速度で凝固点以下の温度まで冷却固化する工程(b)と、工程(b)で得た冷却固化物を250～700℃の温度範囲に保持する工程(c)とを含む前記リチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法が提供される。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の負極活物質は、電子供与性の大きい希土類元素と比較的それが小さいSnとの組み合わせにより、金属間化合物に電荷の偏りが生じ、格子間に強い極性が発現することによって耐微粉化特性が著しく向上し、従って、リチウムイオンの吸蔵、放出に伴う体積膨張による微粉化が抑制できるものと考えられる。また、希土類元素の一部を他の金属元素に置換することによって、金属間化合物の格子間距離や電荷の偏りが制御でき、充放電特性とサイクル特性とのバランスが制御可能となるものと考えられる。

【0006】本発明の負極活物質は、前記式(1)で示さ

3

れる合金組成を有する。式(1)においてRは、イットリウム(Y)を含む希土類元素を示す。ここで、希土類元素とは、周期律表におけるLaからLuまでの15元素とYを加えた計16元素から選択される1種又は2種以上を意味する。希土類元素は、電子供与性が大きく、比較的密度の高い元素として選択される。中でも、La、Ce、Pr、Nd、Sm又はこれらの2種以上の混合物の使用が好ましく、特にCe及び/又はSmの使用が好ましい。希土類元素の存在量が多いと、得られる負極活物質に電荷の偏りが生じ、格子間に強い極性が発現することにより耐微粉化特性が著しく向上し、サイクル特性が向上するが、リチウムを合金化し易いSn、Si、Alの割合が減少し、それに伴ない放電容量が低下する。以上の点より希土類元素の量を示すxの範囲は、 $0.20 \leq x \leq 1.00$ 、好ましくは $0.30 \leq x \leq 0.80$ である。

【0007】また式(1)において、希土類元素の置換元素Maとしては、Li、Mg、Ca、Na、K等のアルカリ金属、アルカリ土類金属、更に、Mn、Co、Cr、C、Mo、Nb、V、Cu、Fe、Ni、W、Ti、Zr、Zn及びTaからなる群より選択される1種又は2種以上の元素が挙げられる。これらの置換元素は放電容量の増大と電池特性のバランスを制御することができる。Maの存在量が多すぎると希土類元素の割合が減少し、それに伴ないサイクル特性が低下する。一方、少なすぎると置換効果が見られない。以上の点より、置換元素Maの量を示すyは $0 \leq y \leq 0.80$ 、好ましくは $0.10 \leq y \leq 0.70$ である。前記アルカリ金属、アルカリ土類金属等の置換元素Maは密度が小さいため、電極として用いた場合、単位体積当たりの容量が減少してしまい、リチウムイオン二次電池のコンパクト化に不利となる。しかし、希土類元素の置換金属として用いることにより電池特性のバランスの制御を可能とする。ただし、その置換量は原子比で20%以下が好ましく、更に10%以下が望ましい。

【0008】本発明の負極活物質の構成元素として含まれる式(1)中のSnは、Liと合金化し易く、希土類元素と比較して電子供与性の小さな元素であって、比較的密度の大きな元素である。式(1)中のzは、希土類系の成分とSn系の成分の存在比を示し、 $2.50 \leq z \leq 4.50$ である。zが2.50未満の場合、活物質の酸素に対する活性が強くなり、取り扱いが困難となる。zが4.50を超えると活物質の極性が小さくなり充放電時の体積膨張に伴う微粉化が抑制できなくなるため、サイクル寿命が低下する。

【0009】式(1)においてMbは、Al及び/又はSiを示す。AlやSiは密度が $3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下と小さく、単位体積当たりの容量が減少するため、リチウムイオン二次電池のコンパクト化に不利となる。しかし、Al及び/又はSiをSnの置換元素として用いることにより、電池特性のバランスの制御が可能となる。ただし、その置換量は原子比で40%以下、好ましくは20%以下である。

【0010】本発明の負極活物質は、上記特定の合金組

4

成を有すると共に、実質的にSnの単相を含まない合金組織からなる。合金組織が実質的にSnの単相を含む場合には、リチウムイオンの吸蔵、放出により容易に微細化を起こし、初期のサイクル劣化が大きくなる。本発明において、上述の実質的にSnの単相を含まないとは、X線回折によりSn単相に由来するピークの最も強いピーク強度が、所望の相に由来するピークのうちの最も強いピーク強度の5%以内の値になる場合を意味する。また、合金組織が実質的に単相であるとは、X線回折により、所望の相以外に由来する相のピークが存在した場合、そのうちのピーク強度が最も高いものが、所望の相に由来するピーク強度の5%以内の値になる場合を意味する。

【0011】本発明の負極活物質は、通常、粉末の形態で使用し、その粒径は、 $1 \sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、負極活物質に含まれる結晶の粒径は、サイクル特性の低下を抑制するために、 $25\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $15\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0012】本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質の製造方法は、特定組成の原料溶湯を得る工程(a)と、該溶湯を特定の冷却速度で凝固点以下の温度まで冷却固化する工程(b)と、工程(b)で得た冷却固化物を特定温度範囲に保持する工程(c)とを含む。前記工程(a)において、溶湯とする原料は、前記式(1)で示される組成を構成する金属単体の混合物でも良いし、予め合金化した母合金を用いても良い。原料を溶融して溶湯とする方法は公知の方法が採用できる。この際、溶湯の酸化を防ぐため不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。また、原料の歩留まりを向上させるために個々の原料を投入する時期をずらして溶融しても良い。

【0013】前記工程(b)においては、所望の冷却速度が得られれば、その冷却方法は、金型鑄造法、アトマイズ法、ロール急冷法又は回転電極法等のいずれでも良いが、アトマイズ法、ロール急冷法又は回転電極法が好ましい。特に、タンディッシュを介した単ロール急冷法は、好ましい冷却速度範囲において速度制御が比較的容易なため好ましい。冷却速度は、 $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上、好ましくは $100 \sim 700^\circ\text{C}/\text{秒}$ 、特に好ましくは $300 \sim 600^\circ\text{C}/\text{秒}$ である。冷却する温度は、溶湯が固化する凝固点以下であれば良い。この際、冷却速度が $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ より遅いと結晶粒径が肥大化し、微粉化が促進されサイクル特性が低下する。冷却速度が早すぎると得られるインゴットの表面積が増大し、それに伴ない酸素値が増大し、放電容量が低下するため好ましくない。

【0014】前記工程(b)で得た冷却固化物である合金の組織は、Sn単相を含まないことが望ましいが、この段階では必ずしもそうである必要はなく、工程(c)により、Sn単相を低減もしくは消滅させても特に問題はない。また、この工程(b)で得られる合金中の結晶の粒径は、好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下である。結晶粒径が $25\mu\text{m}$ を超えると微粉化が促進さ

5

れ、サイクル特性が低下するため好ましくない。

【0015】前記工程(c)では、工程(b)で得た冷却固化物を均質化し、かつSn単相の低減、もしくは消滅させるために、該冷却固化物を250～700℃の温度範囲に保持する熱処理を行なう。また、熱処理は、前記冷却固化物の酸化を防止するために、希ガス等の不活性ガス雰囲気下、若しくは減圧雰囲気下に行なうことが望ましい。熱処理温度が700℃を超える場合は、結晶粒径の制御が困難になったり、冷却固化物自体が熔融する可能性があり、冷却固化物同士の溶着等の不都合が生じる。一方、熱処理温度が250℃未満の場合には、所望の組織を得るために長時間を要するか、得られない。前記熱処理時間は、処理を行う冷却固化物の組織、量、形状、熱効率等によって適宜選択できるが、略10分間～50時間の範囲が好ましい。熱処理時間が短かすぎると十分に元素の拡散が得られず、長すぎると処理コストが上昇し、かつ結晶粒径が肥大化するので好ましくない。

【0016】本発明の製造方法では、工程(b)で得た冷却固化物を、所望粒度に粉碎した後に工程(c)に供することができる他、工程(b)で得た冷却固化物をそのまま工程(c)に供し、得られた熱処理物を所望粒度に粉碎すること等によって目的のリチウムイオン二次電池用負極活物質を得ることができる。

【0017】本発明の負極活物質は、リチウムイオン二次電池における通常の負極活物質と同様な方法に準拠して使用することにより、リチウムイオン二次電池用負極の製造に供することができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが本発明はこれらに限定されない。

#### 実施例1～13及び比較例1～6

表1に示す組成を構成する金属混合物を熔融した後、得られた溶湯を、水冷銅鑄型を用いた金型鑄造法により、冷却速度500℃/秒で冷却し合金鑄塊を調製した。次いで、得られたそれぞれの合金鑄塊を、アルゴンガス雰囲気下において、450℃で10時間の温度条件に保持する熱処理を行なった後、アルゴンガス雰囲気下において機械的粉碎法により粉体化を行い、ふるいを用いて5～25μmに分級し、負極活物質を製造した。得られた負極活物質の組成を元素分析法により、構成相をX線回折により測

6

定し、また、以下の方法により各負極活物質を用いてリチウムイオン二次電池用負極を作製し、放電容量及びサイクル劣化率を評価した。結果を表1に示す。尚、構成相が、実質的にSn単相を含まない場合を、含む場合を×とした。

#### 【0019】リチウムイオン二次電池用負極の作製及び充放電試験方法

調製した負極活物質としての合金粉末に、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを10質量%添加し、更に、N-メチルピロリドンを含合金粉末に対して10質量%添加してポリフッ化ビニリデンを溶解した。続いて、10分間程度よく混練し均質なスラリーを調製した。得られたスラリーを30μmの厚さを有する電解銅箔に塗布し、約15μmの厚さに均質化処理を行い、100℃の乾燥機において10分間程度放置し完全にN-メチルピロリドンを蒸発させた。得られた乾燥物を、直径10mmの大きさにポンチを使用して打ち抜き負極電極を作製した。次に、得られた電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極に厚さ1mm程度のリチウム金属を用いて三極式セルを作製した。電解液としてエチレンカーボネートとジメチルエタンの1:1混合溶媒を用い、支持電解質にはLiPF<sub>6</sub>(六フッ化リン酸リチウム)を用い、該支持電解質を電解液に対して1モル溶解した。以下の放電容量及びサイクル寿命の測定は、温度25℃において、不活性雰囲気下のグローブボックス内において行った。またその雰囲気露点は-70℃程度であるような条件で行った。

【0020】＜放電容量試験＞上記三極式セルを用い、リチウム二次電池用負極材料としての性能評価を行った。まず、0.4mA/cm<sup>2</sup>に充電し、参照極に対して負極の電位が0Vになるまで充電を行い、その後0.4mA/cm<sup>2</sup>で放電を1.5Vまで行った。このときの1サイクル目の充電容量、放電容量を放電容量値として評価した。

＜サイクル寿命試験＞1サイクル目の放電容量に対して50サイクル目の放電容量がどれだけ低下しているかをサイクル劣化率(S)とし、以下の式により算出して評価した。

(S) = (50サイクル目の放電容量の低下量 / 1サイクル目の放電容量) × 100 (%)

【0021】

【表1】

	負極活物質組成	Sn 率相 (有無)	放電容量 (mAh/cc)	サイクル劣化率 (50%時)
実施例 1	$\text{La}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Sn}_3$	○	2810	10%
実施例 2	$\text{La}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Sn}_{2.5}\text{Si}_{0.5}$	○	2720	9%
実施例 3	$\text{Ce}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Sn}_3$	○	2680	5%
実施例 4	$\text{Ce}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Sn}_{2.5}\text{Al}_{0.5}$	○	2770	6%
実施例 5	$\text{Nd}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Sn}_3$	○	2660	8%
実施例 6	$\text{Sm}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Sn}_3$	○	2850	8%
実施例 7	$\text{Sm}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Sn}_3$	○	2805	7%
実施例 8	$\text{Gd}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Sn}_3$	○	2540	10%
実施例 9	$\text{Dy}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Sn}_{2.5}$	○	2660	9%
実施例 10	$\text{Er}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Sn}_{2.5}$	○	2725	6%
実施例 11	$\text{CeSn}_3$	○	3650	9%
実施例 12	$\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Pr}_{0.1}\text{Sm}_{0.9}\text{Sn}_3$	○	3420	10%
実施例 13	$\text{Ce}_{0.6}\text{Sn}_{2.5}\text{La}_{0.5}$	○	2910	8%
比較例 1	$\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Sn}_{2.5}$	○	1550	7%
比較例 2	$\text{Sm}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Sn}_3$	○	1280	6%
比較例 3	$\text{Nd}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Sn}_3$	○	2510	24%
比較例 4	$\text{Dy}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Sn}_3$	○	2615	30%
比較例 5	$\text{Y}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Sn}_3$	×	2940	47%
比較例 6	黒鉛	—	748	6%

【0022】表1から、比較例1及び2は負極活物質中のSnの割合が小さく容量が低いこと、比較例3及び4は負極活物質中の希土類元素の割合が低いことためサイクル特性が悪く、サイクル劣化が激しいことが判る。また、比較例5は負極活物質中のSnの割合が大きいため容量が大きいものの、サイクル容量の劣化が激しいことが判る。一方、実施例1～10の負極活物質は、いずれも2500mAh/cc以上の高い放電容量を有し、更にサイクル劣化率も10%以内と全ての面で優れた特性を有することが判る。

【0023】実施例14～17、比較例7及び8  
 $\text{Sm}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Sn}_3$ で示される組成を構成する金属混合物を溶融した後、得られた溶湯を、表2に示す各種冷却法及び冷却条件で冷却固化し合金を調製した。次いで、実施例14～17で得られた合金を、アルゴンガス雰囲気下において450℃で10時間の温度条件に保持する熱処理を行った。また、比較例7で得られた合金を、アルゴンガス雰囲気下において1000℃で10時間の温度条件に保持する熱処理を行い、更に、比較例8で得られた合金を、アル

\*ゴンガス雰囲気下において900℃で20時間の温度条件に保持する熱処理を行った。得られた熱処理後の合金をアルゴンガス雰囲気下において機械的粉碎法により粉体化し、ふるいを用いて5～25 $\mu\text{m}$ に分級し、負極活物質を製造した。得られた負極活物質の組成、構成相を実施例1～13と同様に測定し、また、各負極活物質を用いて実施例1～13と同様にリチウムイオン二次電池用負極を作製し、放電容量及びサイクル劣化率を評価した。また、得られた負極活物質の平均結晶粒径を以下の測定方法により測定した。結果を表2に示す。

<平均結晶粒径の測定方法>得られた負極活物質を、エポキシ樹脂に埋め込み研磨した後に、0.4vol.%フッ酸と1vol.%硝酸との混酸を使用してエッチングを行い、光学顕微鏡で観察することにより、ランダムに選択した結晶粒20個の結晶粒径の平均値を測定し、これを平均結晶粒径とした。

【0024】

【表2】

	溶融冷却方法	冷却条件 速度(℃/秒)	Sn率相 (有無)	平均結晶 粒径( $\mu\text{m}$ )	放電容量 (mAh/cc)	サイクル劣化 率(50%時)
実施例 14	金型鑄造法	150	○	15	2850	8%
実施例 15	ガスアトマイズ法	400	○	9	2840	6%
実施例 16	単ロール急冷法	500	○	5	2885	7%
実施例 17	回転電極法	450	○	6	2835	5%
比較例 7	金型鑄造法	50	○	35	2800	28%
比較例 8	単ロール急冷法	500	○	30	2795	32%

【0025】実施例18、19、比較例9及び10  
 $\text{Sm}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Sn}_3$ で示される組成を構成する金属混合物を溶融した後、得られた溶湯を、単ロール急冷法により冷却速度500℃/秒で冷却し合金鑄塊を調製した。次いで、表3に示す条件で熱処理し、合金鑄塊を調製した。得られた合金鑄塊をアルゴンガス雰囲気下において機械的粉碎法により粉体化し、ふるいを用いて5～25 $\mu\text{m}$ に分級し、負極活物質を製造した。得られた負極活物質の組

成、構成相を実施例1～13と同様に測定し、また、各負極活物質を用いて実施例1～13と同様にリチウムイオン二次電池用負極を作製し、放電容量及びサイクル劣化率を評価した。また、得られた負極活物質の平均結晶粒径を実施例14～17と同様の方法により測定した。結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

	熱処理条件		Sn単相 (有無)	平均結晶 粒径( $\mu\text{m}$ )	放電容量 (mAh/cc)	サイクル劣化 率(50%時)
	温度( $^{\circ}\text{C}$ )	時間(h)				
実施例18	400	10	○	5	2885	7%
実施例19	600	5	○	8	2910	5%
比較例9	1000	10	○	35	2810	27%
比較例10	900	20	○	27	2805	30%

【0027】

【発明の効果】本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、特定組成及び特定組織を有するので、リチウムイオン二次電池の負極に使用することにより、体積あたりの放電容量において炭素材料の3倍以上の高い放電容量が達成でき、更にサイクル寿命を向上させることができる。従って、現在、実用化されている炭素材料負極を用いたリチウムイオン二次電池をよりコンパクト化することが可能となり、産業上の利用価値が極めて高い。

容量が達成でき、更にサイクル寿命を向上させることができる。従って、現在、実用化されている炭素材料負極を用いたリチウムイオン二次電池をよりコンパクト化することが可能となり、産業上の利用価値が極めて高い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H01M 4/02

識別記号

FI

H01M 4/02

テマコード(参考)

D